

Physico-chimie des macromolécules

- Wikipédia + site Radlauer
- Biblio: - De la macromolécule au matériau polym, Halary (Partie 2)
- Organic and physical chemistry of polymers, Gnanou et Fontanille (chap 11 et 12)
- Chimie orga et polym, Frajman
- Des matériaux, Bailon
- T.I, P3760, Analyse physico-chim de polym, J. Verdu

- TI BIO4150, polymères biodégradables

I) Macromolécules en solution Halary chap 6

A) Notion de pelote statistique (Halary p 135)

⇒ organise ch. C pour min. gêne stérique

Mais présence statz (Loi de Boltzmann) de caudes ou boucles → pelote statz.

* $V_{\text{pelote infl}}$ → du rayon hydrodynam, prop de diffusion, viscosité.

↳ Modèle de Kuhn (1930's) puis Flory, Huggins, Fox (Halary p 138-139; Fontanille p 102-104)

↳ l_q statz → def long. de persistance ou de Kuhn (al) = dist. moy entre 2 caudes.

→ $\langle r^2 \rangle = N a^2$

ex: polyéth: DE conf' gde / dte = 4 kJ.mol⁻¹ → stat Boltzmann → caude l_0 les 2,5 monom =

→ $a \approx 2,5$ unités monomères $\approx 6,25 \text{ \AA}$

→ pour ch. de 200 monom → $N=80$ segm → dist. quadratq moy $\sqrt{\langle r^2 \rangle} \approx 55 \text{ \AA}$.

→ rayon de girat quadratq moy: $\langle s^2 \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle}{6}$ → $R_g = \sqrt{\langle s^2 \rangle} \approx 23 \text{ \AA}$

→ D'après ce modèle: $R_g \propto N^{1/2}$ (modèle très simple; ϕ d'interact)

B) Les polym en solution (Wiki)

cf. chap 6 Halary

* Rayon hydrodynam → modèle de Flory-Huggins → prend en compte effet de solvant:

→ $\langle s^2 \rangle = N^n$

→ mauv. solvant → ch se replie → $n = 1/3$

→ bon solvant → ch s'étire → $n = 3/5$

→ ϕ d'interact → Kuhn → $n = 1/2$

* Viscosité : modèle de Mark-Houwink

$$\eta = K \Pi^\alpha$$

\rightarrow α dpt bon/mauv solvant et peut aller jus 1 voir 2 pour polym particulièrement rigide.

K : param empirique qui dpt de $[J]^\circ$; T° , viscos inhérente solvant...

C) Copolymères amphiphiles

\rightarrow format de micelles; tubes; vésicules

II) Macromolécules à l'état solide Halary chap 7 - 3

A) Différents états de la matière polymère (diag of Halary p192)

* Polym amorphe \rightarrow pas d'organisation à l'échelle dist.

\hookrightarrow Volume imp $\rightarrow \rho$; d basses

\hookrightarrow état vitreux : \rightarrow solide peu déformable \rightarrow si étirement \rightarrow casse.

\rightarrow transparent (ex: PMPA).

\hookrightarrow état liqde visqueux : \rightarrow écoulement possible \rightarrow fluage

\rightarrow mise en forme \rightarrow thermoplasticité

\hookrightarrow état caoutchouteux (ex les 2 autres états) \rightarrow déformé sans écoulement

\hookrightarrow T° de transit vitreuse T_g : T de passage vitreux/visq (ou caoutch.)

\hookrightarrow ϕ de chaleur latente échangée \rightarrow uniq^{te} chgt capacité calorifq.

\hookrightarrow dpt des forces inter^{re}, de la rigidité conf^o; des masses M^re ; d'ajout de plastifiant, de la présence de pt de réticulat.

* Polym cristallins \rightarrow struct commune et régulière sur qdes échelles.

\hookrightarrow diffusion RX et lumière; Volume ppt \rightarrow $d \oplus$ haute.

\hookrightarrow mots des ch. les 1/autres \oplus difficiles \rightarrow étirement \rightarrow allong^{te} l. et torsion des angles.

\rightarrow \uparrow enthalpie \rightarrow matériau élastq (élasticité d'origine enthalpique).

\hookrightarrow fact. favorisant cristallinité : \rightarrow présence p.H; VdW (gpts aromatz) (ex: Kevlar);

\rightarrow motifs de répétit ordonnés (ex: polyprop.)

\rightarrow présence branchem^{te} sur ch. (ex: polyéth.)

\rightarrow conf^o trans des dbles l. \rightarrow \oplus rigide et compact.

* Polym semi-cristallin en zones cristallisées et zones amorphes. → opaque partiel
↳ partiellement rigide et élastique.

* Polym fondu: qd T assez hte → casse l. interat^{ne}.

B) Thermogramme d'un polym (Halary p 266 + TI) Fontanille chap 11

→ suivi des prop d'état d'un polym en fct T en mesurant flux de Q entrant et sortant dans une masse connue d'échantillon. → calorimétrie différentielle

* Ppe de la calorimétrie ≠^e (Wiki)

→ mesure Δ° flux de Q en fct de la T ($\frac{\Delta(Q)}{\Delta T}$) → 1 récipient vide et 1 ac q^{re} connue d'échantillon. → chgt phase → pics ou creux

* Thermogramme: → 1^{er} pic → T_g → vitreux → visqueux. (exoth^e)

→ 2^{ème} pic (endoth^e) → cristallin.

→ 3^{ème} pic (exoth^e) : état cristallin → fondu

⇒ Taux de cristallinité: (Halary p 269)

$$\% C = \frac{A_{\text{fusion}} - A_{\text{crist.}}}{A_{\text{fusion}}}$$

A_{fusion} = aire sous pic fusion
A_{crist} = aire sous pic crist.

* Δ° de T: → transit de cristallin (exoth^e) → pic en retard et ⊕ large → échantillon fondu pas total^{ment} régénéré sous forme cristalline.

C) Propriétés mécaniques (Fontanille chap 12)

de Test en traction: → on étire échantillon de sect connue et on trace $\epsilon = f(\sigma)$

→ ≠ comportements: mou/dur; résistant/fragile/ductile (Fontanille p 458)

Allongem^{ent}

* Module d'Young E:

$$\sigma = E \epsilon$$

contrainte (unité = P)

module d'Young (unité = P)

allongem^{ent} relatif (sans u.) = déform^{ation}

Seuil d'élasticité

moment où polym n'a une plus comportem^{ent} de solide hookien (résist élast^{ique} & allongem^{ent}) → déform^{ation} non linéaire et généralement irr^{éversible}.

Résist à la rupt

→ rupt^{ure} brutale ds dom^{aine} linéaire → rupture fragile

→ si passage par déform^{ation} non linéaire → rupture ductile